

Nanomateriali ceramici per applicazioni strutturali

Sviluppi nazionali di alcune applicazioni delle nanotecnologie in Italia

di Fabrizio Casadei, Stefano Martelli e Dante Pocci

Le possibilità del sistema produttivo nazionale di mantenere, per i prossimi anni, un ruolo di potenza industriale sono in gran parte condizionate dallo sviluppo scientifico-tecnologico di cui sarà capace per sostenere la sua competitività nel campo dei prodotti ad alta tecnologia. Uno dei settori di intervento è rappresentato dallo sviluppo dei nanomateriali e delle nanotecnologie. In questo ambito Stati Uniti e Giappone hanno acquisito e stanno rafforzando, con ingenti programmi di ricerca, la loro posizione di primato. La Comunità Europea ha previsto, nello svolgimento del sesto programma quadro, una parte considerevole dei finanziamenti per costituzione di aree di ricerca europee a favore dei nanomateriali e delle nanotecnologie.

La necessità di creare centri di eccellenza nel settore delle nanotecnologie, è fortemente sentita in Italia; infatti negli ultimi anni, grazie allo sforzo congiunto di università, centri di ricerca pubblici e privati, associazioni e fondazioni, sono stati creati e si stanno allestendo poli nazionali di riferimento capaci di competere con le più agguerrite realtà internazionali. Fra le innumerevoli applicazioni dei nanomateriali, i materiali ceramici nanostrutturati hanno rappresentato uno dei punti di partenza delle nanotecnologie. I materiali ceramici, per le loro proprietà ad alta temperatura, sono uno dei pilastri fondamentali dello sviluppo della civiltà. Basti pensare ai ceramici refrattari; senza il loro impiego oltre i tre quarti delle scoperte scientifiche di cui, oggi, ci avvantaggiamo non sarebbero state possibili. I materiali ceramici sono però fragili e non lavorabili meccanicamente; pertanto è veramente difficile estendere il loro impiego ad applicazioni dove le loro proprietà termiche comporterebbero benefici enormi, ad esempio i motori a combustione interna.

Per le ragioni succitate, la pubblicazione (1991) nella letteratura specializzata [1] della sinterizzazione di un materiale ceramico nanocomposito (Al_2O_3 -SiC) con un carico di rottura di oltre 1 GPa e buona resistenza all'impatto, suscitò un grosso clamore in tutti i centri di ricerca specializzati. Ad oggi, questi risultati non sono stati riprodotti, le aspettative sono state fortemente ridimensionate. Tuttavia, l'impegno profuso ha permesso un progresso rilevante nello studio dei nanocompositi

ceramici. In particolare, per diverse applicazioni, lo studio delle nanoceramiche è giunto allo scoglio rappresentato dall'industrializzazione del processo. Infatti, come sottolineato da Paolo Milani, durante in convegno su "Le nanotecnologie nei settori della meccanica e dei materiali. Prospettive di sviluppo industriale", tenutosi presso l'Unione Industriali di Bergamo lo scorso luglio, anche le nanotecnologie devono confrontarsi con il mercato in termini di costi, qualità ed efficienza.

In questa nota vengono presentati alcuni degli aspetti salienti dei materiali nanoceramici e vengono discusse le maggiori implicazioni per la loro industrializzazione. In seguito vengono riportate alcune applicazioni su cui il Centro Sviluppo Materiali si appresta, in collaborazione con reti di ricerca, sia nazionali, sia europee, a concentrare gli sforzi futuri.

Nanomateriali ceramici: generalità

Il termine "scala nanometrica" è ormai generalmente accettato per strutture con una dimensione inferiore a circa 100 nm, da contrapporre alla "scala micro-metrica" che si riferisce a strutture comprese tra 100 nm e 100 μ m.

L'interesse nella realizzazione di strutture con scala nanometrica è legato alla possibilità di cambiare le proprietà del materiale, mediante una riduzione delle dimensioni, superando, così, i limiti nelle proprietà e nelle prestazioni dei materiali prodotti mediante processi convenzionali. In Tabella sono riportati i cambiamenti delle proprietà dei materiali ceramici in funzione delle loro dimensioni (secondo Kamigaito [2]). In particolare, per quanto attiene le proprietà meccaniche, la ricerca sui materiali ceramici ha cercato costantemente, negli

F. Casadei, S. Martelli e D. Pocci, Centro Sviluppo Materiali - 00128 Roma. Estratto dalla presentazione tenuta al Convegno Internazionale Airi-Fast "Nanotecnologie: opportunità e conseguenze", Milano, 25 novembre 2002. s.martelli@c-s-m.it

Tabella - Cambiamenti delle proprietà dei materiali ceramici in funzione delle loro dimensioni [2]

Cambiamenti nelle proprietà	Dimensione caratteristica *
Attività catalitica	<5
Addolcimento del comportamento magnetico	<20
Cambiamenti nell'indice di rifrazione	<50
Stato superparamagnetico	<100
Miglioramento della resistenza meccanica e della tenacità	<100
Modifica del meccanismo di spostamento delle dislocazioni, cambiamenti nella durezza e nella plasticità	<100

* Dimensione caratteristica delle particelle per il cambiamento delle loro proprietà (nm=10⁻⁹ m)

ultimi trent'anni, il miglioramento della resistenza meccanica e della tenacità, così da rendere i materiali ceramici più adatti e affidabili in applicazioni ingegneristiche.

Un primo approccio per aumentare la resistenza meccanica σ_f ha seguito, secondo la relazione di Hall-Petch $\sigma_f \propto g^{1/2}$, dove g è la dimensione delle particelle, la riduzione delle dimensioni. Questo approccio di successo nell'industria del metallo duro, non ha, però, portato a miglioramenti significativi, anzi la riduzione della dimensione del grano si è manifestata, in molti casi, in una riduzione della tenacità del materiale. La tenacità di un materiale ceramico, anche sotto forma di riporto, può essere modificata e migliorata alterando le micro-tensioni interne al materiale (micro-tensioni ad intarsio) e modificando, in tale maniera, il cammino della frattura. Questo effetto si ottiene con l'aggiunta alla matrice di partenza di nanoparticelle di una seconda fase ceramica (ceramici nanocompositi). La realizzazione di nanocompositi "su misura" è, oggi, l'area più importante di sviluppo. Modifiche della micro-struttura hanno un peso considerevole anche su altre proprietà, ad esempio la resistenza all'usura e la finitura superficiale, perché alterano i meccanismi di interazione tra materiali in contatto e della deformazione superficiale. Infine diventa possibile assemblare fasi, con conseguenti proprietà specifiche, che non sono presenti nelle micro-strutture convenzionali.

La realizzazione di materiali ceramici nanocompositi "su misura" richiede un importante impegno di ricerca per:

- comprendere le interazioni fra le varie specie che si desiderano inglobare nel nanocomposito;
- comprendere come la distribuzione delle tensioni interne venga influenzata dall'aggiunta di nuove componenti;
- ottenere una distribuzione delle dimensioni (nano) uniforme al fine di avere una struttura del grano omogenea;
- realizzare una dispersione quanto più omogenea delle polveri di partenza;
- evitare l'agglomerazione delle particelle durante le fasi di lavorazione.

Il non perfetto controllo di queste condizioni porta, quasi inevitabilmente, alla presenza di disomogeneità del materiale, ad una bassa densità del prodotto finale, e alla presenza di difetti residui, in definitiva, al fallimento degli obiettivi della manipolazione a livello nanometrico. Oltre al superamento di questi problemi più in ambito di ricerca fondamentale, il successo di un nanomateriale ceramico è strettamente legato al rapporto costi/benefici. Questo punto è la chiave di volta per la valorizzazione dei nanomateriali ceramici.

Particolare attenzione deve essere data:

- al costo delle polveri nanometriche. Il costo di una materiale ceramico è, infatti, strettamente collegato al costo delle materie prime. L'interesse industriale diventa particolarmente attento solo quando il costo delle materie prime diventa trascurabile rispetto alle altre fasi del processo. Adesso il costo delle nanopolveri è molto alto, generalmente si parla di €/g, mentre la richiesta industriale è di €/kg. Una riduzione dei costi è prevedibile con l'aumento del volume di produzione, ma, dati i mezzi di produzione, è probabile che rimanga, per lungo tempo, molto più elevato rispetto alle materie prime convenzionali;
- alla reattività delle polveri: l'elevata superficie specifica porta ad alta reattività delle polveri con l'ambiente circostante, per esempio reazioni di idrolisi tra Si_3N_4 e vapor d'acqua, idratazione dei silicati, ossidazione delle polveri. Le fasi di lavorazione devono essere eseguite in ambiente controllato con un conseguente aumento dei costi;
- ai problemi di agglomerazione. Più le polveri sono fini, maggiore è la loro superficie specifica, e maggiore diventa la probabilità per una particella di aderire alla sua vicina. Fenomeni di agglomerazione generano una dispersione non omogenea della nanopolvere con conseguente formazione di pori e scarsa densità. Ottenere, ma soprattutto mantenere una dispersione omogenea delle nanopolveri non è semplice ed aumenta i costi di produzione;
- all'inibizione del processo di sinterizzazione. Nonostante in molti casi l'aumento delle reattività delle polveri connesso con la riduzione delle dimensioni favorisca i processi di densificazione, si è potuto spesso constatare, che l'aggiunta di nanopolveri ad una matrice ceramica riduce la sua capacità di sinterizzare. Questa inibizione è probabilmente dovuta alla difficoltà di arrangiamento delle particelle. Nei casi più difficili può essere necessario ricorrere a tecniche particolari che aumentano ulteriormente il costo di produzione.

Rivestimenti ceramici nanostrutturati

Alla luce di quanto fino ad ora esposto, i riporti ceramici nanostrutturati sono una promettente applicazione. La quantità ridotta del materiale, il fatto stesso che la nanostruttura viene spesso formata durante la deposizione, permettono di contenere significativamente il costo percentuale del riporto. L'impiego di nanostrutture nei rivestimenti ceramici permette di ottenere durezza e tenacità più elevate assieme ad una riduzione della dimensione dei difetti e ad un più efficace rilassamento delle tensioni a bordo grano, anche a temperatura ambiente. La maggiore superficie specifica comporta un aumento del volume di interfaccia tra i singoli grani, con un conseguente aumento delle proprietà di diffusione. Al contrario le zone di interfaccia agiscono sulla dispersione dei fononi peggiorando, in maniera sensibile, la conducibilità termica del materiale.

Un'applicazione verso cui si rivolge una larga maggioranza della ricerca mondiale sono i rivestimenti impiegati come barriera termica (TBCs, thermal barrier coatings) estesamente impiegati nelle turbine a gas per isolare le palette delle turbine, in superlega metallica, dai gas ad altissima temperatura. Oggi, grazie anche alla nuova visione di uno sviluppo sostenibile, la richiesta di TBCs con durata e prestazioni superiori, per aumentare l'efficienza dei motori a reazione, è prioritaria. La durata dei TBCs attuali è limitata sia dalla propagazione

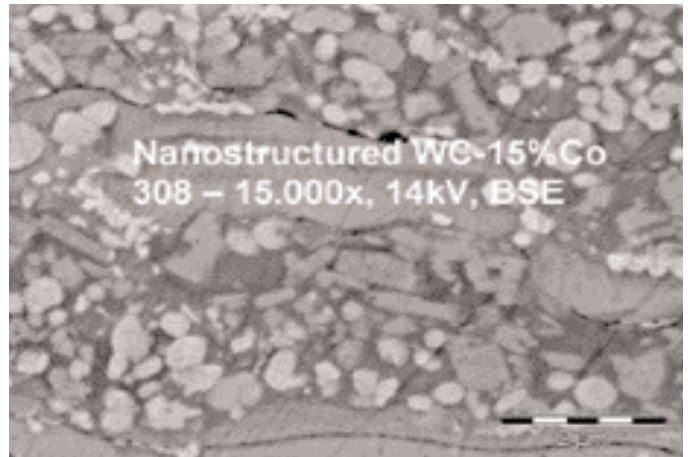


Figura 1 - A sinistra: impianto Caps (Controlled atmosphere plasma spray) realizzato in collaborazione con l'Università di Roma "La Sapienza"; a destra: un esempio di riporto ceramico a grano fine.

La riduzione della dimensione media delle particelle da 2 μm a 600 nm, ha portato un miglioramento della tenacità di un fattore 2,5. Un ulteriore miglioramento delle caratteristiche è atteso al raggiungimento di una nanostruttura

delle fratture in seguito a delaminazione, sia da fenomeni di scheggiatura del rivestimento stesso. Disegnare la proprietà di un TBC mediante opportune modifiche della sua nanostruttura, offre un'indubbia opportunità di miglioramento delle proprietà verso una nuova generazione di rivestimenti più resistenti all'usura, all'erosione, all'ossidazione e con superiori caratteristiche termomeccaniche. I TBCs sono anche un tipico esempio di come sia necessario passare da un approccio empirico ad una visione euristica del problema. Molti dei meccanismi di trasporto del calore e di aumento della tenacità non sono stati ancora perfettamente compresi. Il miglioramento delle prestazioni, attraverso le nanostrutture, richiede, quindi una conoscenza più profonda di questi fenomeni e sottolinea l'importanza della ricerca di base in questi settori. I rivestimenti nanoceramici possono essere depositati mediante tecniche di deposizioni convenzionali quali:

- PVD (physical vapor deposition, nelle varianti Electron

- Beam, Arco e Sputtering), CVD (chemical vapor deposition) per depositare una sequenza di nanostrati con caratteristiche differenti;
- tecniche di termo-spruzzatura, al fine di ottenere rivestimenti a nanograno.

In questo ambito il CSM - Centro Sviluppo Materiali - SpA, anche in collaborazione con l'Università di Roma "La Sapienza", si è preparato alla sfida tecnologica allestendo impianti pilota, a scala industriale, per la deposizione di rivestimenti ceramici nanostrutturati (vedi Figura 1). Tra le caratteristiche degli impianti spicca la dotazione, nell'unità PVD, di una sorgente innovativa di fasci molecolari (PMCS, Pulsed Microplasma Cluster Source) sviluppata dal Laboratorio Getti Molecolari e Materiali Nanocristallini dell'Università di Milano e commercializzata dalla Microcoat Srl di Sedriano (Milano). Questa sorgente aumenta notevolmente la capacità di adattare le proprietà del rivestimento all'applicazione desiderata.

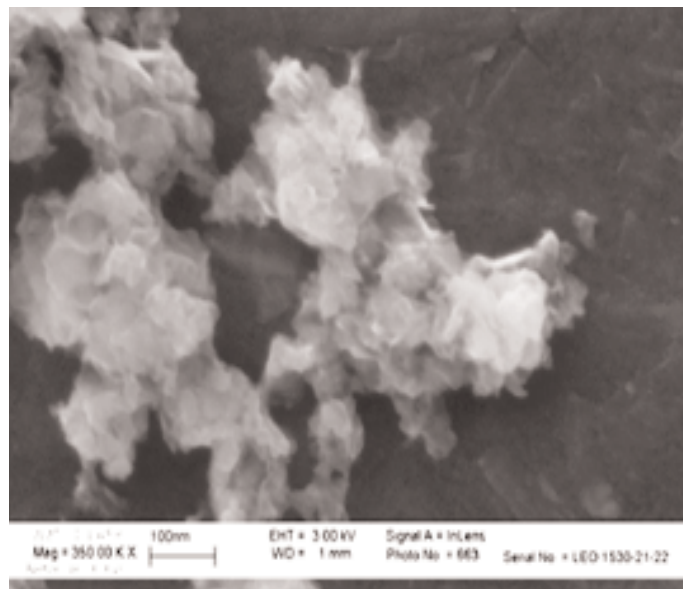
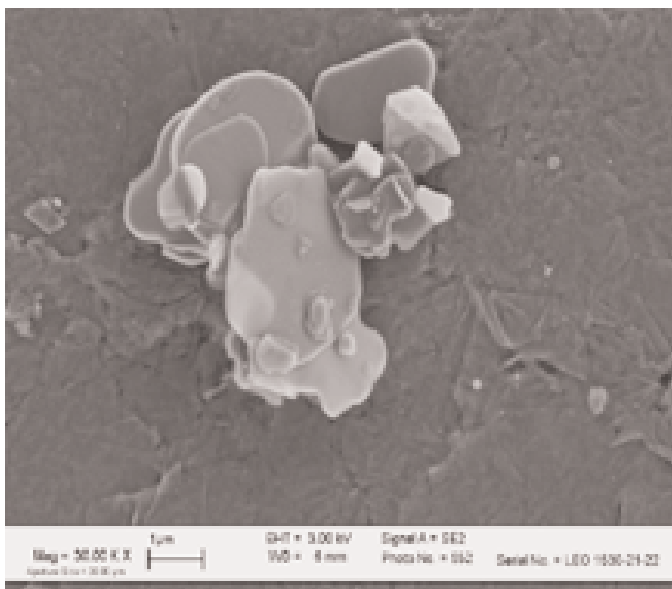


Figura 2 - Realizzazione di nanoplattine di h-BN mediante macinazione a secco ad alta energia. Particelle originali di dimensioni micrometriche (foto SEM a sinistra) vengono ridotte, mediante macinazione in mulini a biglie, ad una dimensione di circa 30 nm, mantenendo una struttura confrontabile (foto SEM a destra)

Nanoceramici lavorabili meccanicamente

Materiali ceramici, quali il nitruro e il carburo di silicio (Si_3N_4 , SiC), hanno, da sempre, suscitato, per le loro proprietà termo-meccaniche e la disponibilità infinita delle materie prime, un vivace interesse per impieghi strutturali. Manufatti ceramici, per la durezza e fragilità, non possono essere lavorati meccanicamente, proprietà questa imprescindibile per un loro impiego.

sviluppati metodi di macinazione a secco ad alta energia, direttamente trasferibili su scala industriale (vedi Figura 2). Una delle caratteristiche salienti di questi compositi è l'elevata anisotropia nelle proprietà fisiche macroscopiche dei manufatti. Ad esempio, in componenti ottenute mediante pressatura uniaassiale a caldo, la diffusività termica varia di circa un fattore 4 tra la direzione parallela e perpendicolare (o trasversale) alla direzione di pressatura. Anisotropie nella diffusività termica possono causare elevate tensioni termiche locali. I primi risultati hanno dimostrato, che l'aggiunta progressiva di nano h-BN aumenta la densità del prodotto finale di circa il 5% riducendo l'anisotropia della diffusività termica (vedi Figura 3), con un conseguente miglioramento delle proprietà termomeccaniche. Questi risultati sono incoraggianti e già applicabili per particolari applicazioni di nicchia. Per un'affermazione di queste nuove ceramiche come sostitutive delle leghe metalliche in applicazioni strutturali, molto dipenderà dalla capacità di comprendere e modificare la struttura delle ceramiche mediante la creazione di nanocompositi.

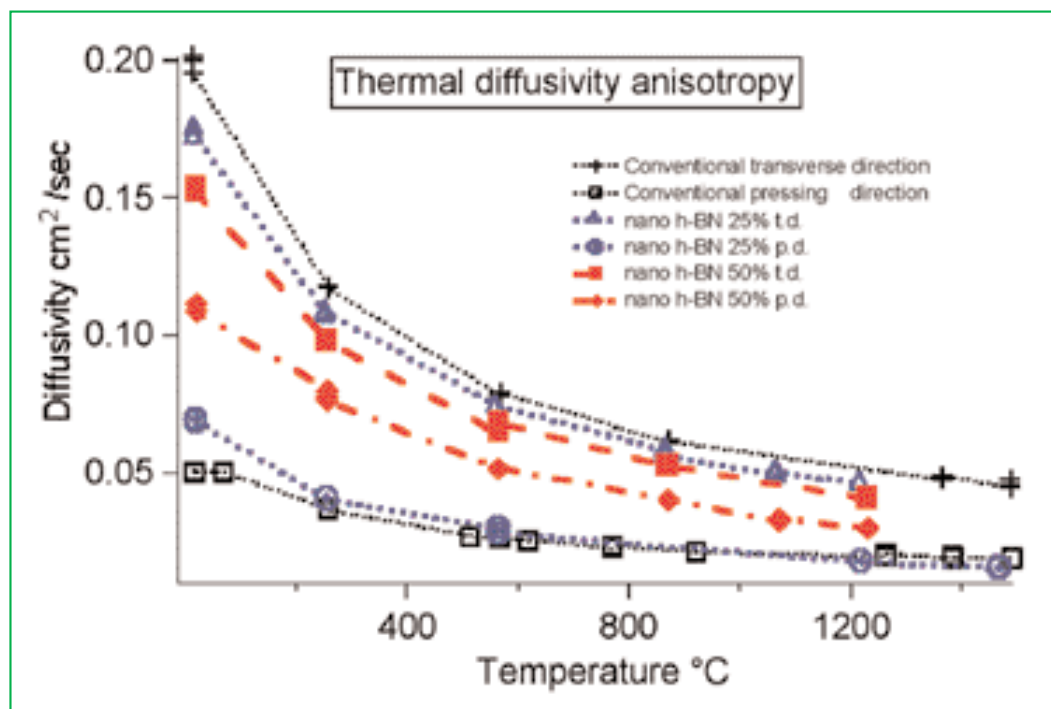


Figura 3 - Diffusività termica in funzione della temperatura, misurata con la tecnica del lampo di luce laser, su di un composito a base h-BN contenente differenti frazioni percentuali di polvere h-BN nanometrica (Figura 2). Il rapporto dei valori misurati di diffusività lungo due direzioni notevoli dei campioni, parallela e trasversale alla direzione di pressatura, si riduce da un fattore 4 per il campione prodotto con polvere commerciale ad un fattore 1,5 dopo sostituzione del 50% con h-BN nanometrico

Nel corso degli ultimi anni sono stati proposti i più variati metodi per aumentare la lavorabilità, tra cui l'aggiunta di nitruro di boro esagonale (h-BN). La struttura a piattine del h-BN simile a quella della grafite (da cui il nome "grafite bianca") determina una struttura a strati della matrice che facilita la rimozione del materiale durante la lavorazione. L'aggiunta di h-BN, se da un lato migliora la resistenza del materiale all'aggressione chimica, d'altra parte rende più difficile la densificazione, riduce fortemente le proprietà meccaniche e introduce un'anisotropia delle proprietà fisiche. Proprietà anisotrope della conducibilità o della espansione termica inducono forti gradienti termici e zone con elevate tensioni, riducendo l'affidabilità del componente.

L'impiego di nano h-BN ha prodotto notevoli miglioramenti nelle proprietà di questi compositi [3]. Ad esempio il carico di rottura di nanocomposito 50% Si_3N_4 -50% h-BN ha raggiunto 250 MPa, contro i 100 MPa dello stesso materiale non nanostrutturato [4]. Anche in questo ambito il Centro Sviluppo Materiali si è impegnato nello studio di nanocompositi con elevate proprietà di inerzia chimica e lavorabili meccanicamente. Per la preparazione della nanopolvere di h-BN sono stati

sviluppati metodi di macinazione a secco ad alta energia, direttamente trasferibili su scala industriale (vedi Figura 2). Una delle caratteristiche salienti di questi compositi è l'elevata anisotropia nelle proprietà fisiche macroscopiche dei manufatti. Ad esempio, in componenti ottenute mediante pressatura uniaassiale a caldo, la diffusività termica varia di circa un fattore 4 tra la direzione parallela e perpendicolare (o trasversale) alla direzione di pressatura. Anisotropie nella diffusività termica possono causare elevate tensioni termiche locali. I primi risultati hanno dimostrato, che l'aggiunta progressiva di nano h-BN aumenta la densità del prodotto finale di circa il 5% riducendo l'anisotropia della diffusività termica (vedi Figura 3), con un conseguente miglioramento delle proprietà termomeccaniche. Questi risultati sono incoraggianti e già applicabili per particolari applicazioni di nicchia. Per un'affermazione di queste nuove ceramiche come sostitutive delle leghe metalliche in applicazioni strutturali, molto dipenderà dalla capacità di comprendere e modificare la struttura delle ceramiche mediante la creazione di nanocompositi.

Conclusioni

In questa breve nota si è cercato di comunicare, almeno in parte, l'impeto

che la "nanoscienza" sta dando alla realizzazione di nuovi materiali. La complessità del problema esige un'interdisciplinarietà ed un'integrazione della ricerca molto più accentuata che nel passato. Lo sviluppo di nanomateriali, fra i quali i nanoceramici rappresentano forse uno degli esempi più semplici, richiede la completa sinergia tra competenze di chimica, fisica, ingegneria e non ultimo uno sviluppo delle discipline di simulazione delle strutture. La sfida tecnologica è davvero impegnativa e di lunga durata. In un prossimo futuro, solo le realtà detentrici di tecnologie proprietarie potranno competere fra loro, altrimenti il confronto sarà con i paesi emergenti sulla sola base del costo della mano d'opera.

Bibliografia

- [1] K. Niihara, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1991, **99**, 974.
- [2] O. Kamigaito, *J. Jap. Soc. Powder Powder Metall.*, 1991, **38**, 315.
- [3] M. Hubáček, M. Ueky, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**, 156.
- [4] T. Kusunose *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**, 2689.